

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra tepelné techniky
Ústav průmyslové keramiky

SOUHRN DISERTAČNÍ PRÁCE

TERMICKÁ STABILITA POJIV NA BÁZI METALURGICKÝCH STRUSEK

**THERMIC STABILITY OF BINDERS ON THE BASIS OF
METALLURGICAL SLAGS**

Ostrava 2011

Ing. Lucie DRONGOVÁ

Doktorská disertační práce byla vypracována na Katedře tepelné techniky – Ústavu průmyslové keramiky Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava v doktorském studiu.

DOKTORAND: Ing. Lucie Drongová

FORMA DOKTORSKÉHO STUDIA: kombinovaná

OPONENTI: prof. Ing. Petr Martinec, CSc. Ústav geoniky AV ČR, v.v.i.

prof. Ing. Zdeněk Adolf, CSc. VŠB-TU Ostrava

doc. Ing. Oldřich Hoffmann, CSc. Vysoké učení technické v Brně

OBHAJOBA:

S disertační prací je možno se seznámit na studijním oddělení Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství, místnost A 136, VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba.

1	ÚVOD.....	3
2	LATENTNĚ HYDRAULICKÉ LÁTKY, ALKALICKÝ AKTIVÁTOR.....	5
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	7
	Použité suroviny	8
	Příprava směsí.....	9
	Pevnost v tlaku připravených směsí	10
	Termická stabilita alkalicky aktivovaných systémů	11
	Měření pH.....	15
	RTG difrakční analýza.....	17
	Infračervená spektroskopie	17
	MAS NMR spektroskopie	18
4	DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚRY	19
5	CONCLUSION.....	24
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	25
7	PUBLIKACE AUTORA	26

1 ÚVOD

Lidstvo neustále postupuje kupředu, poznává nepoznané, vyvíjí nové technologie a to je spojeno s vyššími nároky na kvalitu, vznikají specifické požadavky na vlastnosti hmot a materiálů. Důležité je také, aby byla výroba ekonomicky, energeticky a surovinově co nejméně náročná a zároveň šetrná k životnímu prostředí.

Ve stavebnictví se v celosvětovém měřítku vedle dřeva, kovových, plastových a keramických látek používá hmot, které se v širším pojetí nazývají maltoviny. Jsou to anorganické látky, které se vyrábějí zpravidla tepelným zpracováním přírodních, případně druhotných surovin vhodného složení. Mezi maltoviny hydraulické, tzn. tvrdnoucí i pod vodou a stálé jak na vzduchu, tak pod vodou, patří portlandský cement. Tento je považován za materiál prozkoumaný, o známých vlastnostech, vhodnosti použití a prověřen praktickými aplikacemi. Přes tyto výhody však nespĺňuje nároky současné praxe, a to je eliminace využívání primárních surovinových zdrojů pro výrobu, nízké energetické nároky a s tím spojené snižující se vlivy na životní prostředí a v neposlední řadě zvyšující se nároky na specifické, často přesně vymezené parametry jako zvýšená odolnost vůči korozivnímu prostředí, minimální objemové změny v průběhu životnosti pojiva a další vlastnosti, např. schopnost imobilizovat nebezpečné látky.

Jako možná alternativa k cementu se, dle probíhajícího výzkumu, jeví použití latentně hydraulických látek, mezi které, mimo jiné, patří granulovaná vysokopecní struska, ocelářská struska, některé popílky a přírodní pucolány. Z hlediska výše uvedeného se jako velice vhodné pojivo jeví strusky, jak vysokopecní, tak ocelářské, protože se jedná o sekundární produkt při výrobě surového železa, respektive oceli. Pro nabuzení skrytých pojivových vlastností se používá alkalické aktivace, čímž se docílí výsledných produktů využitelných nejen jako pojiva.

Jak již bylo uvedeno, struska, která může být využita jako hydraulické pojivo, je vedlejším produktem, tzn. je jak ekologicky, tak ekonomicky výhodnější než portlandský cement, který se vyrábí z primárních surovin technologiemi s vysokou energetickou a ekologickou náročností (kalcinace vstupních surovin, výpal slínku, uvolňování CO_2). Zároveň struskoalkalická pojiva dosahují v mnoha směrech lepších užitných vlastností než portlandský cement, vykazují nižší hydratační teplo, vysoké krátkodobé pevnosti, jsou trvanlivější v agresivním prostředí a dále je lze kombinovat i s jinými druhotnými surovinami jako jsou popílky. Proto se disertační práce zaměřuje na studium právě možností využití metalurgických strusek, speciálně strusek z výroby surového železa, tj. granulovaných vysokopecních strusek, v kombinaci s elektrářským popínkem a metakaolínem jako pojiva.

Cílem práce je rozšířit poznatky o možnostech použití metalurgických strusek, elektrárenského popílku a metakaolínu jako latentně hydraulických pojiv. Stěžejním záměrem práce je ověřit termickou stabilitu pojivových systémů připravených na bázi uvedených surovin. Stanoveného cíle je dosaženo hodnocením fázového složení jak hydratovaných, tak i následně tepelně exponovaných zkušebních těles. Pro popis fázového složení připravovaných systémů se použily metody RTG difrakční analýzy, infračervené spektroskopie a nukleární magnetické rezonance. Kromě hodnocení termické stability pozorovaných pojivových systémů s obsahem granulované vysokopecní strusky, práce přináší nový pohled na samotný průběh hydratačního procesu. K dosažení tohoto záměru se průběžně měřilo pH suspenze připravené z hydratujícího materiálu. Pro sledování parametrů jak tepelně exponovaných, tak i tepelně nezatížených pojivových systému se dále použily konvenční postupy hodnocení pevnosti v tlaku a objemové hmotnosti.

Disertační práce vznikla za finanční podpory projektu GA ČR číslo 106/09/0588 „Vliv fázového složení a mikrostruktury na funkční vlastnosti geopolymerních systémů z technogenních pucolánů“.

2 LATENTNĚ HYDRAULICKÉ LÁTKY, ALKALICKÝ AKTIVÁTOR

Jako součást, respektive alternativa, ke klasickým hydraulickým maltovinám slouží látky latentně hydraulické – LHL (granulovaná vysokopecní struska - GVS, ocelářenská struska, některé popílky atd.). Latentně hydraulické látky jsou schopny chovat se hydraulicky, ale pouze za přítomnosti vhodného aktivátoru, tzv. budiče. Základní aktivátor je $\text{Ca}(\text{OH})_2$, účinnějšími aktivátory jsou rozpustné sloučeniny alkalických kovů (uhličitany, hydroxidy, sírany, křemičitany, hlinitany). LHL bývají většinou amorfni nebo skelné a obsahují CaO , SiO_2 a Al_2O_3 jako hlavní oxidové složky. LHL mohou být použity buď v kombinaci s portlandským cementem (směsné cementy) nebo bez přítomnosti portlandského cementu (PC), např. ve spojení s jinými hlinito-křemičitými materiály. Produkty hydratace LHL se nejčastěji označují pojmem alkalicky aktivovaný produkt (nebo alkalicky aktivovaná látka), dále je užíván název geopolymery. Oproti portlandským cementům (PC) jsou ekologicky výhodnější. Hydratované LHL běžně dosahují pevností v tlaku portlandského cementu, mnohdy je i převyšují, jsou chemicky odolnější, vyvíjejí nižší hydratační teplo [1], [2].

Na hydrataci LHL má vliv mnoho faktorů jako mineralogické a chemické složení (mění se dle druhu LHL), granulometrie, množství a druh aktivátoru, způsob ošetřování, tedy podmínky hydratace. Znalost procesů hydratace je velmi důležitá, její cílené ovlivňování umožňuje modifikovat konečné vlastnosti výrobků obsahujících LHL [3], [4].

Jak již bylo uvedeno, látky latentně hydraulické potřebují k uplatnění pojivových vlastností tzv. aktivátor, neboť jejich hydraulická je skrytá. Reakce při aktivaci jemně mletých aluminosilikátů s rozpustnými sloučeninami alkalických kovů jsou poněkud odlišné od reakcí probíhajících při tuhnutí a tvrdnutí portlandských cementů. Silně zásadité prostředí dané vysokou koncentrací iontů OH^- (pH okolo 13) způsobuje relativně rychle rozklad aluminosilikátové sklovité struktury pucolánu (strusky, popílku, apod.) a tvorbu nových vazeb. Hlavní pojivovou složkou je hydrogel $\text{C}(\text{N},\text{K})\text{S}(\text{A})\text{H}$ zeolitického charakteru. Přítomnost sodných a draselných iontů kompenzuje záporný náboj aluminátového tetraedru kombinujícího se ve struktuře se silikátovými tetraedry podobně jako v zeolitech. Vazba kationtů alkalických kovů ve struktuře zeolitického hydrogelu je natolik pevná, že nemůže dojít k alkalickému rozpínání ani v přítomnosti podstatně vyšší koncentrace Na^+ resp. K^+ iontů, než je normami přípustné v betonech na bázi PC [1].

Proces geopolymizace, tedy alkalická aktivace ve vodním prostředí s $\text{pH} > 12$, způsobuje tvrdnutí materiálu. Je odlišný od hydratačních procesů portlandského cementu. Tento proces probíhá přes roztok, kdy nejprve dochází

k rozpouštění částic LHL v roztoku silně alkalického prostředí a poté se v roztoku vytváří nová geopolymerní struktura, tj. dochází k polykondenzaci křemičitanových a hlinitanových tetraedrů – monomerů či oligomerů [5], [6]. Při vhodném vodním součiniteli vznikají amorfni produkty – hydráty alkalických, alkalicko-vápenatých hlinitanů a hliníkokřemičitanů. V alkalicky aktivovaných aluminosilikátech se uplatňuje hlinitanový tetraedr AlO_4 nahrazující při tvorbě struktury kompozitu křemičitanový čtyřstěn SiO_4 . V trojrozměrném uspořádání jsou kyslíkové atomy v rozích tetraedrů společně sdíleny se sousedními tetraedry [5], [7]. Geopolymerová pojiva tak mají podobné chemické složení jako přírodní zeolitické materiály, ale bez rozsáhlé zeolitické struktury [7]. Kromě podmínek ošetření hraje důležitou roli přítomnost atomů Ca, které vstupují do kostry Si-O-Al-O a kompenzují náboj Al atomů. Běžně jsou tyto náboje kompenzovány ionty Na^+ , K^+ a Ca^{2+} . Atomy Ca propojují jednotlivé řetězce Si-O-Al-O, což tvoří strukturu s vyššími pevnostmi [6], [8]. Za přítomnosti strusky či látek obsahujících Ca výjimečně vznikají krystalické a amorfni hydráty [8].

Hlavním hydratačním produktem alkalicky aktivovaného metakaolinu nebo popílku je za teploty okolí amorfni aluminosilikátový gel, jenž má třídímenzionální strukturu, uspořádanou na krátkou vzdálenost. Za zvýšených teplot, a atmosférického tlaku, vzniká jako hlavní produkt hydratace amorfni aluminosilikátový gel. Bývá nazýván prekurzor zeolitu, neboť zeolit je teoreticky konečným stádiem vývoje tohoto typu materiálu [4].4

Jako aktivátory se používají rozpustné alkalické sloučeniny – uhličitany, hydroxidy, křemičitanové sodné nebo draselné. Volba druhu použitého aktivátoru se řídí jeho dostupností. Mezi snadno dostupné patří křemičitan sodný [9].

Je dokázáno, že druh kationtu použitého na aktivaci reakci také ovlivňuje mikrostrukturu vznikajícího systému, stejně tak i poměr Si/Al. Obecně můžeme tvrdit, že OH^- iont působí jako reakční katalyzátor, kationt alkalického kovu jako prvek tvořící strukturu a zároveň vyrovnávající záporný náboj 4násobně koordinovaného Al^{3+} . Vzhledem k výše uvedenému a faktu, že prvotní fáze reakce jsou kontrolovány schopností alkalické složky rozpouštět pevné části suroviny a produkovat malé reakční částice silikátů a aluminátů, bylo by namístě domnívat se, že nejučinnějším aktivátorem bude KOH, který má největší alkalitu z uvedených aktivátorů. Nicméně skutečnost ukazuje jako nejvhodnější NaOH, který má větší kapacitu k uvolnění silikátových a aluminátových monomerů. Je pravděpodobné, že rozdíl ve velikosti iontů je určujícím faktorem v kinetice reakcí díky tendenci K^+ tvořit větší silikátové oligomery a toto bude hrát značnou úlohu v případě použití vysoce křemičitých aktivčních roztoků. Sodíkové kationty mají lepší zeolitizační schopnosti v systémech vytvářejících hydratované produkty, pravděpodobně proto, že jsou menší, než kationty draslíku a proto schopnější lépe migrovat hustou gelovou sítí, nebo pravděpodobně kvůli své vyšší hustotě nábojů [10].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Záměrem experimentální části práce bylo zhodnotit termickou stabilitu pojivových systémů s obsahem granulované vysokopecní strusky. V práci je zdokumentované fázové složení jak hydratovaných, tak i následně tepelně exponovaných vzorků. Připravené vzorky byly žíhané na 100, 200, 300, 400, 500 a 1000 °C. Stabilita vzorků byla posuzovaná v souvislosti se záměrnou modifikací fázového složení připravených systémů, které bylo dosaženo změnou surovinového složení, kdy vzorky, kromě vysokopecní strusky, obsahovaly různé podíly elektrárenského popílku nebo metakaolínu. Aktivace pojivových vlastností uvedených technogenních pucolánů probíhala vlivem přídavku vodního skla. Významnou součástí práce je pozorování tvorby hydratačních produktů pomocí měření pH suspenzí obsahujících hydratující systém a aplikaci moderních metod rozlišování fázového složení.

Výchozím impulzem pro stanovení uvedeného cíle je skutečnost, že pojivové systémy s různým surovinovým složením poskytují různé hydratační produkty s odlišnými užitnými vlastnostmi, mezi které je možno řadit i termickou stabilitu. Základní surovinovou složkou byla granulovaná vysokopecní struska, která alkalickou aktivací poskytuje zejména CSH fáze. Přídavkem elektrárenského popílku a metakaolínu se zvyšuje ve směsích obsah Al_2O_3 , čímž se zlepší podmínky pro tvorbu geopolymerních produktů. Předností těchto produktů je jejich dobrá termická odolnost. Práce se snaží uspokojivým způsobem identifikovat fázové složení připravených systémů a následně prokázat jeho vliv na termickou stabilitu připravených produktů.

Práce se soustředí na následující úkoly:

- studium možnosti přípravy bezcementových pojiv při využití surovin z hutnictví a energetiky,
- studium obměny parametrů aktivace, kombinace vstupních surovin,
- zjištění funkčních parametrů hydratovaných hmot:
 - ♦ objemová hmotnost OH,
 - ♦ pevnost v tlaku PTL.
- posouzení fázového složení připravených produktů,
 - ♦ metoda RTG difrakce,
 - ♦ IČ spektroskopie (FTIR),
 - ♦ MAS NMR spektroskopie.
- monitoring průběhu hydratace pomocí měření pH suspenzí z připravených vzorků.
- posouzení termické stability hydratovaných systémů (změny hmotnosti, OH, PTL, IR, RTG, vizuální posouzení)

Použité suroviny

Výchozími látkami pro experimentální práci byly granulovaná vysokopeční struska (GVS), elektrárenský popílek, tepelně upravený pálený kaolín - metakaolín a alkalický aktivátor – upravené vodní sklo. Složení použitých surovin je uvedeno v tab. 1 – 3.

Tabulka 1 Chemické složení GVS

Složka	(hm.%)	Složka	(μg/g)
CaO	37,74 ± 0,05	Cr	21,8 ± 1,6
MgO	12,09 ± 0,14	As	< 0,1
SiO ₂	41,86 ± 0,09	Cu	2,1 ± 0,5
Al ₂ O ₃	5,74 ± 0,05	Co	3,3 ± 1,6
Fe ₂ O ₃	0,21 ± 0,001	Zn	7,6 ± 0,4
TiO ₂	0,18 ± 0,003	Pb	6,4 ± 0,7
K ₂ O	0,35 ± 0,007	Sr	404,4 ± 1,0
Na ₂ O	1,06 ± 0,30	Hg	<1,8
P ₂ O ₅	0,04 ± 0,004	Bi	<1,4
SO ₃	1,22 ± 0,006	V	17,9 ± 6,3

Tabulka 2 Chemické složení elektrárenského popílku

Složka	(hm.%)	Složka	(μg/g)
CaO	3,40 ± 0,01	Cr	138,2 ± 2,0
MgO	3,00 ± 0,10	As	10,4 ± 0,8
SiO ₂	50,39 ± 0,11	Cu	93,2 ± 1,7
Al ₂ O ₃	27,85 ± 0,11	Co	25,0 ± 8,7
Fe ₂ O ₃	7,90 ± 0,01	Zn	145,9 ± 1,6
TiO ₂	0,95 ± 0,003	Pb	75,0 ± 1,3
K ₂ O	2,36 ± 0,008	Sr	322,2 ± 1,0
Na ₂ O	0,67 ± 0,01	Hg	< 2,0
P ₂ O ₅	0,31 ± 0,006	Bi	<1,7
SO ₃	0,81 ± 0,007	V	163,3 ± 6,7

Tabulka 3 Chemické složení metakaolínu

Složka	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZŽ
(hm.%)	47,02	37,4	0,89	0,47	0,11	0,21	1,16	0,02	12,7

Jako alkalický aktivátor se použilo upravené komerčně vyráběné vodní sklo. Parametry původního vodního skla pro úpravu na silikátový modul $M_S = 2,0$: $\rho = 1\,325\text{ kg.m}^{-3}$, $W_{\text{Na}_2\text{O}} = 8,535\text{ hm\%}$, $W_{\text{SiO}_2} = 24,195\text{ hm\%}$. K původnímu vodnímu sklu se přidalo 8,7 ml 50 % roztoku NaOH. Množství vnášeného Na_2O do pojivových směsí bylo konstantní, a to 4,5 hm. % vůči hmotnosti aktivované složky (struska, popílek, metakaolín), což představuje 29,5 ml upraveného vodního skla se silikátovým modulem $M_S = 2,0$ na 100 g aktivovaných složek.

Příprava směsí

Složení pojivových směsí pro alkalickou aktivaci je uvedeno v tabulce 4. Do směsí bylo jako alkalický aktivátor vnášeno upravené vodní sklo se silikátovým modulem $M_S = 2,0$. Celkem bylo připraveno 11 směsí. Ty byly vytvářené z GVS, popílku a metakaolínu. Směs CEM (100 % portlandského cementu CEM I 42,5 R) se připravila pouze jako referenční pro možnost srovnání pevnostních parametrů alkalicky aktivovaných produktů a komerčně připravovaného pojiva. Ze směsí se vytvářely pojivové hmoty stejné konzistence, tzn. že se přidávala voda v takovém množství, aby se dosáhlo stejné zpracovatelnosti u všech past. Rozměry připravených vzorků byly $20 \times 20 \times 20\text{ mm}$.

Tabulka 4 Složení pojivových směsí

	Označení směsí										
Surovina	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	CEM
GVS (hm.%)	100	80	60	40	20	-	90	80	60	40	-
Popílek (hm. %)	-	20	40	60	80	100	-	-	-	-	-
Metakaolín (hm. %)	-	-	-	-	-	-	10	20	40	60	-
CEM 42,5R (hm. %)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Voda (ml/100 g směsi)	8,7	4,7	2,7	0	0	0	15,6	16,4	25,6	37,6	30
Vodní sklo (hm%)	4,5										-

Zkušební vzorky byly zhotoveny do kovové formy, která byla předem naolejována pro snadnější vyjmutí zatuhlých vzorků. Odměřené množství surovin v suchém stavu se nejdříve homogenizovalo. Následně se přidal tekutý aktivátor a voda. Po důkladném promíchání byla vzniklá záměs odlita do forem. Za účelem

dokonalého zatečení záměsí do objemu formy byly právě odlité vzorky po dobu 120 s uložené na vibračním stole. Forma se vzorky byla po dobu 24 hod. uložena ve vlhkém prostředí s relativní vlhkostí 99 % a teplotou 22 ± 2 °C, poté se vzorky odformovaly. Následná hydratace probíhala opět ve vlhkém uložení za stejných podmínek.

Pevnost v tlaku připravených směsí

Tab. 5 uvádí pevnosti v tlaku (PTL) všech směsí po 2, 7 a 28 dnech hydratace ve vlhkostním uložení. Vzorek ze směsi 6, tj. 100 % popílku neměl po 2 dnech téměř žádnou pevnost, dal se zlomit v ruce, a proto je u tohoto vzorku uvedena PTL po 2 dnech rovna nule.

Tabulka 5 Pevnosti v tlaku po 2, 7, 28 dnech hydratace a objemová hmotnost po 28 dnech hydratace všech směsí

Směs	PTL (MPa)			OH (kg.m ⁻³)
	Dny hydratace			
	2	7	28	
1	16,9	46,7	90,1	2015
2	22,4	37,2	84,6	2000
3	23,5	29,6	81,7	1957
4	24,4	24,5	39,9	1911
5	21,5	19,4	33,7	1864
6	0,0	5,7	13,6	1823
7	10,5	20,5	35,4	1951
8	9,3	17,4	25,3	1892
9	5,3	7,5	9,6	1710
10	3,7	3,5	4,2	1 584
CEM	35,0	66,3	109,0	2097

Z tabulky 5 vyplývá, že nejvyšších pevností v tlaku, kromě vzorku CEM, dosahuje aktivovaná směs 1, tedy 100 % obsahu granulované vysokopecní strusky, max. hodnota po 28 dnech je 90,1 MPa. Se zmenšujícím se poměrem strusky ve struskopopílkových směsích dochází také k poklesu pevností, u směsi 5 (tj. 20 hm % strusky 80 hm % popílku) dosahuje pevnost třetinovou hodnotu vůči vzorku připravenému pouze ze strusky (vzorek 1) – 34/90 MPa. V případě vzorků s obsahem popílku se ve srovnání s dlouhodobými pevnostními parametry odlišně vyvíjejí pevnosti krátkodobé. Měřením bylo zjištěno, že přídavek popílku zvyšuje pevnosti v tlaku po 2 dnech hydratace. Všechny vzorky s obsahem GVS a popílku dosahují po 2 dnech hydratace vyšší pevnost, než vzorek obsahující pouze GVS.

S přibývajícím dobou hydratace se vývoj pevnostních parametrů mění. Po 7 dnech hydratace se stává nositelem mechanických vlastností produkt hydratace GVS. Bylo již uvedeno, že po 28 dnech hydratace nejvyšší pevnost dosahuje vzorek s obsahem pouze GVS. Vzorky směsi 6, tj. 100 % popílku nedosahovaly po 24 hodinách ani manipulační pevnosti a z forem se daly vyjmout pouze s nejvyšší opatrností. Pevnost po dvou dnech hydratace byla neměřitelná, proto není její hodnota uváděna. Pro směsi z popílku se doporučuje na počátku hydratace použít ošetření za zvýšených teplot.

Směsi ze strusky a metakaolínu mají pevnosti výrazně nižší ve srovnání se vzorky na bázi strusky a popílku. Lze konstatovat, že přídavek popílku, resp. metakaolínu, snižuje konečné pevnosti v tlaku, ovšem krátkodobé pevnosti se více přibližují pevnostem konečným (po 28 dnech hydratace).

Proces hydratace vzorků obsahujících popílek a metakaolín lze v počátečním stadiu považovat za intenzivnější

Získané mechanické vlastnosti jsou závislé na typu suroviny, ze které je zkušební těleso připravené. Jednotlivé suroviny mají různé chemické složení, lze předpokládat, že v průběhu hydratace vznikají různé hydratační produkty, které vykazují různé vlastnosti. Vzájemný poměr hydratačních produktů odpovídá složení zkušebních těles, respektive surovinovému složení.

Termická stabilita alkalicky aktivovaných systémů

Všechny směsi, tj. 1-10 byly vystaveny tepelnému zatížení. Cílem této etapy disertační práce bylo v případě připravených směsí posouzení schopnosti odolávat působení zvýšených teplot a zároveň se umožnilo sledovat projev různých hydratačních produktů, které se vzhledem k rozličnému surovinovému složení v aktivovaných vzorcích vytvářely. Opět se předpokládá, že variabilní surovinové složení umožnilo různorodou tvorbu hydratačních produktů.

Před započítáním ohřevu se vzorky zvážily a změřily, z těchto dat se vypočetla objemová hmotnost. Měření se prováděla na 3 paralelních vzorcích. Vzorky byly nejprve vysušeny, rychlost ohřevu na 100 °C byla 0,6 °C.min⁻¹, s výdrží na této teplotě 60 min. Následně proběhlo samovolné chladnutí na okolní teplotu. Průběžným vážením vzorků v závěrečné fázi procesu sušení se zjistilo, že 60 min. výdrž je dostatečná na vysušení vzorků do konstantní hmotnosti. Poté se opět vzorky zvážily a změřily. Stejný postup se aplikoval při teplotách 200, 300, 400 a 500 °C. Vybrané vzorky byly dále žíhané až na 1000 °C. Rychlost ohřevu se v tomto případě zvolila na 2 °C.min⁻¹, výdrž na teplotě 60 minut. U vzorků vyžíhaných na 500 a 1000 °C byla provedena zkouška pevnosti v tlaku. Tabulka 7 uvádí vývoj objemových hmotností vzorků v závislosti na jejich tepelném zpracování (do 500 °C).

Z prezentovaných údajů je u připravených směsí (před tepelným zpracováním) patrný pokles OH s přibývajícím množstvím popílku nebo metakaolínu v surovinové směsi. V případě tepelně zpracovaných vzorků se největší pokles OH zaznamenal po jejich vysušení. Zvyšující se obsah Al_2O_3 zapříčiňuje, v průběhu sušení, tj. v rozsahu teplot 22 – 100 °C, vývoj produktů s nižší OH. U takovýchto směsí je absolutní změna hodnoty OH zřetelně výraznější než u směsí s nízkým obsahem Al_2O_3 a zároveň změna OH proběhne z větší části v tomto rozsahu teplot. Například u směsi 10 (obsah metakaolínu 60 hm %) změna OH proběhne téměř výlučně v průběhu sušení. Uvedený trend je dobře pozorovatelný z tabulky 7. Je možno konstatovat, že zvyšující se podíl Al_2O_3 činí vzorky v rozsahu sledovaných teplot (do 500 °C) stabilnějšími. Je dále nutno uvést, že u většiny směsí se v závěrečné fázi tepelného zpracování zaznamenal mírný nárůst OH.

Sledování změny OH v závislosti na tepelném zpracování je dalším nepřímým důkazem tvorby odlišných hydratačních produktů v závislosti na surovinovém složení. Podobný vývoj změny OH vykazují vzorky hydratovaného cementu (směs CEM) se vzorkem z aktivované GVS. Zde je možné očekávat převládající CSH fáze, zatímco odlišný průběh směsí s přídavkem popílku nebo metakaolínu (vyšší obsah Al_2O_3) bude s největší pravděpodobností výsledkem tvorby tzv. geopolymerních produktů.

Změna hmotnosti a objemu sledovaných vzorků se neprojevila pouze ve změně jejich objemové hmotnosti, ale také na mechanických vlastnostech. Vzorky po tepelné expozici na 500 °C a jejich vychladnutí na laboratorní teplotu byly podrobeny zkoušce stanovení pevnosti v tlaku. U vzorků s nižším obsahem popílku (vzorky 1, 2 a 3) a u vzorku na bázi portlandského cementu došlo k výraznému poklesu pevnosti, u ostatních vzorků došlo k nárůstu pevnosti. Data jsou dobře zřetelná v tabulce 6.



Obr. 1 Vzorky směsí 1, 2, 3, 4 a 5 po výpalu na 1000 °C



Obr. 2 Vzorky směsí 7, 8, 9 a 10 po výpalu na 1000 °C

Vybraná skupina vzorků se dále žihala na teplotu 1000 °C (rychlost ohřevu 2 °C.min⁻¹, výdrž na max. 60 min.). Ohřev na 1000 °C u většiny vzorků způsobil na první pohled zjevné destrukce. U některých vzorků došlo k nárůstu objemu, u jiných ke smrštění, pro představu jsou tyto změny uvedeny na obr. 1 a 2. Tabulka 6 uvádí taktéž pevnost v tlaku vzorků žihamých na 1000 °C. Naměřené hodnoty PTL (po žihání na 1000 °C) nelze považovat za zcela korektní, protože vzhledem k rozrušení vzorků nebyly dodrženy všechny zásady měření parametru (zejména kolmost a rovnoběžnost ploch). I přes zmíněný nedostatek prezentované hodnoty objektivizují míru odolnosti připravených materiálů vůči působení vysoké teploty. V případě vzorků s nejvyšším obsahem popílku a metakaolínu (vzorky 5 a 10) došlo k dalšímu nárůstu pevnosti po tepelné expozici na 1000 °C, zatímco pevnost ostatních vzorků klesala. Zajímavé jsou hodnoty ztráty žiháním v rozsahu teplot 500 až 1000 °C, které jsou v případě vzorků s obsahem popílku poměrně nízké. To znamená, že termicky nestabilní fáze se rozložily do teploty 500 °C a nad tuto teplotu přetrvávají fáze (nebo se nově formují), jejichž vznik podporuje obsah popílku, což dokládá pevnost v tlaku vzorku 5, který při jeho nejvyšším zastoupení zaznamenal výrazný nárůst pevnosti. V případě směsí s obsahem metakaolínu zaznamenal nejvyšší ztrátu žiháním, v rozsahu teplot 500 – 1000 °C, vzorek 10 (60 hm % metakaolínu), což vzhledem k dramatickému nárůstu pevnosti v tlaku svědčí o strukturní transformaci ve prospěch termicky stabilních produktů. Nižší obsah metakaolínu je nedostatečný, pevnost vzorku 8 výrazně klesla.

Tabulka 6 Změna PTL směsí 1-10 a CEM po výpalu na 500 °C a směsí 1, 3, 5, 8 a 10 po výpalu na 1000 °C

Směs	PTL (MPa)			ΔPTL (%)	
	po 28 dnech hydratace	po výpalu na 500 °C	po výpalu na 1000 °C	20-500 °C	20-1000 °C
1	90,1	46,3	24,8	-48,7	- 72,5
2	84,6	57,8	-	-31,7	-
3	81,7	52,9	21,9	-35,3	-73,2
4	39,9	53,0	-	32,9	-
5	33,7	52,2	82,1	54,9	143,5
7	35,4	43,7	-	23,4	-
8	25,3	47,9	7,7	89,4	-69,6
9	9,6	18,7	-	95,0	-
10	4,2	5,4	38,4	29,3	821,6
CEM	77,0	46,4	-	-39,7	-

Tabulka 7 Vývoj OH, hmotnosti a objemu vzorků směsí 1-10 a CEM při postupném výpalu na 100, 200, 300, 400, 500 a 1000 °C

t (°C)		Směs									
		1	2	3	4	5	7	8	9	10	CEM
22	OH (kg.m ⁻³)	2 015	2 000	1 957	1 911	1 864	1 957	1 892	1 710	1 584	2 097
100		1 860	1 849	1 828	1 691	1 625	1 709	1 539	1 363	1 177	1 941
200		1 770	1 762	1 744	1 670	1 612	1 664	1 551	1 364	1 180	1 857
300		1 733	1 748	1 706	1 640	1 601	1 641	1 546	1 351	1 161	1 845
400		1 740	1 729	1 700	1 652	1 598	1 648	1 556	1 356	1 163	1 826
500		1 767	1 753	1 728	1 657	1 596	1 667	1 581	1 356	1 156	1 811
22	Hmotnost (g)	15,63	15,72	15,56	16,02	15,92	15,21	15,01	13,72	13,20	16,81
100		13,54	13,87	13,79	13,82	13,78	12,72	12,06	10,80	9,65	15,74
200		12,65	12,99	12,96	13,29	13,37	11,96	11,73	10,57	9,47	14,70
300		12,24	12,60	12,59	12,96	13,09	11,60	11,43	10,32	9,29	14,35
400		12,06	12,43	12,42	12,82	12,96	11,46	11,31	10,21	9,20	14,01
500		12,01	12,37	12,36	12,74	12,86	11,43	11,26	10,14	9,13	13,91
1000		12,10	-	12,16	-	12,90	-	11,06	-	8,58	-
22	Objem (cm ³)	7,75	7,86	7,95	8,38	8,54	7,77	7,93	8,03	8,34	8,02
100		7,28	7,50	7,55	8,17	8,48	7,44	7,84	7,92	8,20	8,11
200		7,15	7,37	7,43	7,96	8,30	7,19	7,56	7,75	8,03	7,92
300		7,06	6,90	7,38	7,90	8,18	7,06	7,39	7,64	8,00	7,78
400		6,93	7,19	7,31	7,76	8,11	6,95	7,27	7,53	7,91	7,67
500		6,80	7,05	7,16	7,69	8,06	6,85	7,12	7,48	7,89	7,68

Měření pH

Pro měření pH se připravily suspenze pomletých vzorků s destilovanou vodou vždy po 2, 7 a 28 dnech hydratace.

Měření pH suspenzí připravených z hydratujících směsí může poskytnout cenné informace o samotném průběhu hydratačních dějů. Na základě různých změn pH suspenzí lze usuzovat o objemu tvorby nových hydratačních produktů, vývoj pH hodnot suspenzí je vyjádřením rozsahu tvorby hydratačních pochodů. Zároveň různé hodnoty pH suspenzí připravených z alkalicky aktivovaných směsí různého složení indukují různorodost hydratačních produktů.

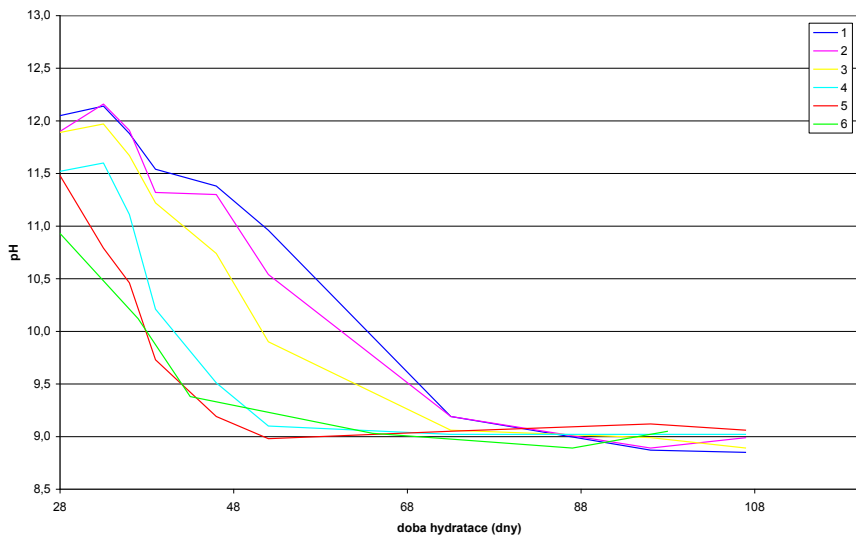
Naměřené údaje pH hodnot odpovídají množství volných alkálií, které se nezapojily do tvorby hydratačních produktů. V průběhu času dochází k tvorbě hydratačních produktů a tedy k postupnému vázání alkálií, hodnota pH suspenze hydratujícího tělesa z uvedeného důvodu (vzhledem k nízké rozpustnosti vznikajících produktů) musí postupně klesat až do rovnovážného stavu, kdy se proces tvorby hydratačních produktů z kvantitativního hlediska ukončí. Změnu pH výluhů připravených z hydratujících systémů lze považovat za nepřímou metodu sledující kvalitativní a kvantitativní průběh hydratace alkalicky aktivovaných systémů. Za hlavní přednost měření pH lze považovat dostupnost dané techniky.

V alkalicky aktivovaných systémech, které jsou tvořené granulovanou vysokopeční struskou se vytváří především CSH fáze. Tvorba geopolymerních produktů je vzhledem k poměrně nízkému obsahu Al_2O_3 omezená. V případě, že systém obsahuje popílek nebo metakaolín, tedy suroviny s vyšším obsahem Al_2O_3 , vzrůstá potenciál pro tvorbu geopolymerních produktů. Přítomné alkálie (Na^+ , K^+) se v průběhu hydratace omezeně váží na CSH fáze.

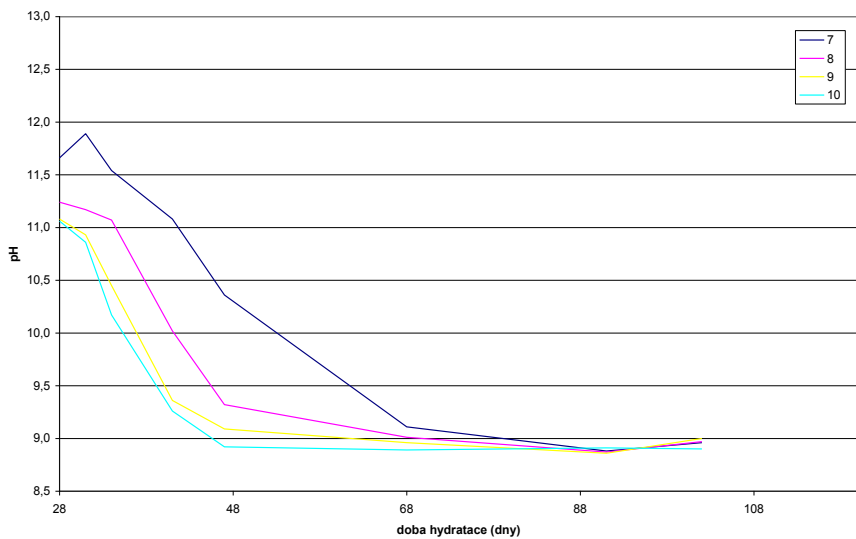
V případě vzniku a přítomnosti geopolymérů jsou alkálie pevně vázané do vznikajících polysialátů, kde kompenzují negativní náboj, který se jinak vytváří v důsledku čtyřnásobné koordinaci Al^{3+} .

V průběhu experimentálních prací se měřilo pH suspenzí všech připravených směsí. Suspenze byla připravena ze zkušebních těles po 2, 7 a 28 dnech hydratace. Vzorky byly rozemleté a následným granulometrickým rozdělením na sítu se zajistila stejná granulometrie zrn, ze kterých se suspenze připravily. Předpokládá se, že po převedení zrnitého materiálu do systému suspenze, proces hydratace probíhal u všech sledovaných systémů za stejných podmínek a mnohem rychleji než v pevném vzorku.

Rozsah zabudování alkálií do hydratačních produktů je úměrný úbytku alkálií v suspenzi. Pokles pH suspenze tedy monitoruje možnosti pevného zachytu alkálií v hydratačních produktech – čím více je těchto fází v konkrétním vzorku, tím více alkálií se v nich pevně ukotví a pH suspenze klesá.



Obr. 3 pH směsí GVS a popílku uvedených do suspenze po 28 dnech hydratace



Obr. 4 pH směsí GVS a metakaolínu uvedených do suspenze po 28 dnech hydratace

Průběh naměřených hodnot pH výluhů je znázorněn na obrázku 3 a 4. Počáteční hodnota pH suspenzí jednotlivých směsí se pohybuje přibližně v rozmezí 10,5 až 12,5. Postupem času se hodnoty suspenzí připravených ze všech směsí ustálí na hodnotě přibližně 9. Průběh změny hodnot pH je pro jednotlivé suspenze odlišná. Z obrázků je patrné, že zvyšující se podíl popílku nebo metakaolínu ve vzorku, snižuje hodnoty pH suspenze intenzivněji ve srovnání se vzorky, které tyto přísady neobsahovaly. To znamená, že vzorky se zvyšujícím se podílem Al_2O_3 vytvářejí produkty, které přítomné alkálie váží do své struktury intenzivněji ve srovnání se vzorky s nízkým obsahem Al_2O_3 .

RTG difrakční analýza

RTG difrakce potvrdila převážně amorfni charakter hydratovaných vzorků. Metoda v případě těchto těles potvrzuje pouze přítomnost CSH fází a některých dalších krystalických fází, které do systému vnáší vstupní suroviny, a které jsou inertní vůči probíhajícím hydratačním reakcím. V případě žíhaných vzorků se zastoupení krystalických fází zvyšuje. Dále je patrný očekávaný pokles intenzity difrakce CSH fáze s rostoucí teplotou. Po žíhání na teplotu 1000 °C se již tato fáze nevyskytuje.

Obecně se tvrdí, že produktem alkalické aktivace granulované vysokopeční strusky je CSH gel, kdežto pojivové vlastnosti geopolymérů vzniklých alkalickou aktivací metakaolínu nebo popílku jsou způsobeny formací třídímní amorfni aluminosilikátových sítí. CSH gel a geopolymér jako produkty alkalické aktivace granulované vysokopeční strusky a metakaolínu mohou současně koexistovat a dokonce tak zvyšovat pevnost kompozitů s malým přídavkem strusky. CSH gel v těchto systémech vyplňuje pórovou strukturu geopolyméru a chová se spíše jako plnivo/kamenivo, výsledný produkt je homogenní s nízkou pórovitostí, což má za následek zvýšenou mechanickou pevnost.

Při výpalu vzorků na 500 °C a 1000 °C dochází ke krystalizaci a u vzorků směsí strusky a popílku se vyskytují SiO_2 , mullit, melilit, wollastonit, akermanit-gehlenit, diopsid a kalciumaluminátsilikát. U vzorků směsí strusky a metakaolínu žíhaných na 500 °C a 1000 °C přetrvávají difrakční linie po dehydratovaných CSH fázích a objevují se zde gismondin, kalcit, slída, anortit, diopsid.

Infračervená spektroskopie

Lze konstatovat, že IR spektroskopie ve spojení se studiem alkalicky aktivovaných pucolánů poskytuje informace o přítomnosti vazeb Si-O-Si a Si-O-Al, které pro hydratované produkty této skupiny materiálů jsou stěžejní. Bližší interpretace uvedených vazeb tj. podrobnější rozbor provázanosti tetraedrů SiO_4 a AlO_4 je na základě této metody obtížná. U tepelně exponovaných vzorků, zvláště

při teplotě 1000 °C, je možné z průběhu IR záznamu pozorovat změny v produktech s vazbou Si-O-Si a Si-O-Al. Pás této vazby (cca 1000 cm⁻¹) se u vzorků s nižším obsahem Al₂O₃ štěpí a vznikají nová maxima, zatímco u produktů s vyšším obsahem Al₂O₃ dochází k jeho rozšíření. IR spektroskopie je vhodná metoda pro sledování změn obsahu vody a uhlíčitanů v průběhu teplotního zpracování aktivovaných pucolánů. Z důvodu potřeby získání detailnější představy o vzájemném propojení tetraedrů SiO₄ s tetraedry AlO₄ se v práci dále věnovala pozornost metodě NMR spektroskopie.

MAS NMR spektroskopie

Struktura připravených směsí 1, 3, 5, 8 a 10 byla hodnocena pomocí ²⁷Al a ²⁹Si MAS NMR spektroskopie. Byly hodnocené vzorky po 28 dnech hydratace, vzorky po žihání na teplotu 500 °C a dále vybrané vzorky po žihání na teplotu 1000 °C.

Na pracovišti Ústavu makromolekulární chemie AV ČR byla provedená dekonvoluce naměřených signálů, na základě čehož se určila plocha signálu jednotlivých identifikovaných stavebních jednotek, která odpovídá jejich zastoupení.

²⁹Si a ²⁷Al MAS NMR spektroskopie poskytla cenné informace o fázovém složení hydratovaných produktů a fázovém složení vzorků po tepelné expozici. Bylo prokázáno, že systémy připravené z granulované vysokopecní strusky obsahují zejména CSH fáze (přítomnost SiQ¹ a SiQ²) a malý podíl geopolymerních produktů (přítomnost SiQ⁴). Zvyšující se přídavek popílku nebo metakaolínu do systému vnáší Al₂O₃ a dochází k podpoře tvorby geopolymernů a zároveň se snižuje podíl CSH fází.

Žiháním vzorků na bázi vysokopecní strusky na teplotu 500 °C dochází k rozpadu CSH fází, zvyšuje se podíl nevázaných tetraedrů SiO₄ (nárůst přítomnosti SiQ⁰). V případě vzorků s rostoucím obsahem popílku/metakaolínu nejsou po žihání (na 500 °C) patrné tak výrazné změny ve struktuře materiálů. Geopolymery teplotní expozici dobře odolávají.

Žiháním na 1000 °C dochází u vzorku se 100 hm % vysokopecní strusky k výskytu výrazného rezonančního pásu, který odpovídá nespárovaným jednotkám SiQ⁰, ty vznikly úplným rozpadem dříve dominantních CSH fází. U vzorků s obsahem popílku/metakaolínu se kromě uvedených rezonancí vyskytuje rezonance další, která je charakteristická pro geopolymerní fáze, které i působením této teploty zůstávají bez výraznějších změn.

4 DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚRY

Disertační práce hodnotí termickou stabilitu pojivových systémů na bázi granulované vysokopecní strusky. Uvedeného cíle bylo dosaženo na základě sledování fázového složení hydratovaných těles a těles následně tepelně exponovaných. Fázové složení bylo hodnoceno metodou RTG difrakční analýzy, infračervenou spektroskopií (metoda FTIR) a dále pomocí MAS NMR spektroskopie. Termická stabilita připravených vzorků byla dále hodnocena na základě ztráty žháním a parametrů objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku. Připravené vzorky byly žháněny na teploty 100, 200, 300, 400, 500 a 1000 °C. Dalším přínosem práce je sledování průběhu hydratačního děje pomocí měření pH suspenzí, které se připravily ze sledovaných směsí.

Příprava zkušebních těles

Byla připravená řada vzorků, kde granulovaná vysokopecní struska (GVS) byla postupně nahrazována přidavkem elektrárenského popílku a metakaolínu. K aktivaci uvedených latentně hydraulických látek se použilo vodní sklo s upraveným silikátovým modulem na hodnotu 2,0. Jeho přidavek činil 4,5 hm % na množství aktivovaných složek. Hydratace vzorků probíhala za normálního tlaku a laboratorní teploty ve vlhkém uložení s relativní vlhkostí 99 %. Obměnou surovinového složení se sledoval cíl záměrného ovlivňování vzniklého fázového složení hydratovaných těles. Přidavek popílku nebo metakaolínu vnáší do systému Al_2O_3 , který podporuje vznik geopolymerních produktů. Použitá granulovaná vysokopecní struska obsahuje pouze 6 hm% Al_2O_3 . Toto množství je pro tvorbu geopolymérů nedostatečné, v hydratovaném systému GVS jsou dominantně zastoupené CSH fáze.

Metody fázového rozboru byly aplikované na vzorky po 28 dnech hydratace (u vzorků byl před měřením proces hydratace přerušen) a dále na vzorky po tepelné expozici. Měření pH suspenzí a měření pevnosti v tlaku probíhalo na vzorcích po 2, 7 a 28 dnech hydratace ve vlhkém uložení. V tomto případě se před měřením proces hydratace nepřerušoval. Stanovení objemové hmotnosti probíhala po 28 dnech hydratace a po teplotní expozici, pro stejné vzorky se stanovovala ztráta žháním.

Mechanické parametry

Připravené vzorky alkalicky aktivovaných pucolánů dosáhly očekávané hodnoty pevnostních parametrů. Vzorky s obsahem samotné strusky dosahují nejvyšší pevnosti v tlaku, a to na úrovni 90 MPa po 28 dnech hydratace. Postupný nárůst obsahu popílku nebo metakaolínu způsobuje v hydratovaných směších pokles pevnosti. Například vzorek se 60 hm % popílku vykazuje za stejnou dobu hydratace pevnost na úrovni 40 MPa a vzorek s totožným obsahem metakaolínu pouze 4,2 MPa. Zároveň klesající obsah vysokopecní strusky se u jednotlivých

vzorků projevuje poklesem objemové hmotnosti. Rozdílné hodnoty mechanických vlastností, které dosahovaly hydratované směsi, jsou důsledkem jejich odlišného fázového složení, což bylo prokázáno dalšími vykonanými analýzami.

V souvislosti s měřením pevnostních parametrů je významný jejich časový vývoj. Zatímco hydratovaná směs s obsahem samotné struky vykazuje po celou dobu hydratace (28 dní) postupný nárůst pevnosti, vzorky s vyšším obsahem popílku nebo metakaolínu se vyznačují rychlým nárůstem pevností v počátečním stádiu hydratace. Vzorky s obsahem více než 60 hm % popílku vykazují již po 2 dnech hydratace pevnost na úrovni přesahující 60 % pevnosti vůči pevnosti po 28 dnech hydratace. Pro vzorek se stejným množstvím metakaolínu je dvoudenní pevnost na úrovni 88 % pevnosti 28 denní, zatímco pro vzorek se samotnou struskou je sledovaná hodnota pouze 20 %.

Termická stabilita

Připravené vzorky vykazují různou termickou stabilitu. Lze konstatovat, že vzrůstající obsah popílku nebo metakaolínu ve vzorcích termickou stabilitu zvyšuje. Toto tvrzení potvrzují naměřené hodnoty pevností v tlaku po tepelném zpracování na 500 °C, kdy vzorek s obsahem samotné struky pevnost v tlaku výrazně ztrácí (pokles až o 50 % vůči vzorku nežíhanému). V případě vzorků s obsahem popílku vyšším než 60 hm% pevnost po tepelné expozici zřetelně stoupá (nárůst o 30 %). Rovněž přídavek metakaolínu zvyšuje pevnost žíhaných vzorků.

V případě vyšší tepelné expozice (na 1000 °C) dochází u vzorku připraveného aktivací vysokopecní strusky k významné ztrátě mechanických parametrů (pokles pevnosti v tlaku o 72 %). K poklesu pevnosti dochází i pro vzorky s nižším obsahem popílku (metakaolínu) a to v množství do 40 hm % (resp. 20 hm %). Pokud byl podíl popílku 80 hm % pevnost již po expozici na 1000 °C narůstá až o 140 % a pevnost vzorku se 60 hm % metakaolínu narůstá dokonce až o 800 %. Procentuální změny se opět uvádějí vůči hodnotám po 28 dnech hydratace. Znovu se konstatuje, že termická stabilita jednotlivých směsí souvisí s jejich fázovým složením.

Při sledování termické stability se kromě hodnocení pevnosti zaznamenávala průběžná ztráta hmotnosti, která vzhledem k chemickému složení připravených směsí je úměrná ztrátě vody. Nejvyšší ztrátu hmotnosti v intervalu teplot 22 až 500 °C zaznamenaly vzorky s obsahem metakaolínu. Převážná část této hmotnostní ztráty je uskutečněná v průběhu sušení. Rovněž u vzorků s rostoucím obsahem popílku roste podíl ztráty hmotnosti sušením ze ztráty celkové. Vzorek ze samotné strusky podléhá výraznější změně hmotnosti v pásmu teplot přesahujícího oblast sušení, konkrétně mezi 100 až 500 °C. To znamená, že tento vzorek neztrácí pouze volnou vodu, ale také ve výrazné míře vázanou vodu, která se uvolňuje rozkladem CSH fází. Skutečnost, že vzorky s obsahem popílku a metakaolínu

vykazují nižší podíl hmotnostní ztráty v pásmu teplot nad 100 °C, svědčí o vyšší stabilitě hydratačních produktů – geopolymerního typu.

Ztráta žíháním v intervalu teplot 500 až 1000 °C se zřetelněji projevila pouze u vzorku s nejvyšším obsahem metakaolínu. Vzorek ze strusky nebo v kombinaci s popílkem v tomto teplotním intervalu zaznamenal pouze nevýraznou změnu hmotnosti. Důvod, pro který se v daném teplotním intervalu, pro vzorek s vysokým obsahem metakaolínu (60 hm %), objevuje hmotnostní ztráta, není zcela zřejmý, nicméně s ohledem na skutečnost, že takto teplotně exponovaný vzorek současně zaznamenává nárůst pevnosti, není změřená změna hmotnosti spojená s destrukcí vzorku.

pH hydratujících suspenzí

Vzorky po 2, 7 a 28 dnech hydratace se rozešlely a ze zrn o velikosti 0,09 až 0,2 mm a destilované vody se připravila suspenze pro měření pH. To se následně měřilo do stavu vzniku rovnováhy mezi zadrženými a uvolňovanými alkáliemi. Tomuto stavu odpovídá hodnota pH = 9 a to pro všechny směsi, zatímco zaznamenané maximum pH v počátku měření dosahovalo hodnoty téměř 12. Jednotlivé směsi se vzájemně odlišují dobou, za kterou se ustavuje rovnovážný stav. Měření prokázalo, že k rychlému poklesu pH dochází v případě vzorků, které obsahují výraznější podíl popílku (60 hm % a více), respektive metakaolínu (40 hm % a více). Hodnota pH suspenzí je úměrná množství volných alkálií v měřeném prostředí. Ty se procesem hydratace pevného podílu navazují do nově vznikajících fází a tím dochází k poklesu pH. Alkálie se pevně váží do geopolymerních produktů a vytváří neutrální náboj částice, která by jinak vlivem čtyřnásobné koordinace Al^{3+} nesla negativní náboj. CSH fáze alkálie rovněž zadržují, tento proces je ovšem ve srovnání s geopolymerními produkty omezený. Rychlý pokles pH suspenzí připravených ze vzorků s vyšším zastoupením popílku a metakaolínu svědčí o intenzivnějším rozsahu tvorby geopolymerů při jejich hydrataci. Pro jejich vznik vytváří příznivé podmínky vzrůstající podíl Al_2O_3 . Disertační práce prokázala, že měřením pH suspenzí hydratujících směsí je nepřímou metodou, kterou lze rozlišovat fázové složení nově vznikajících hydratačních produktů. Vyslovenou domněnku, že narůstající rychlost poklesu pH je odrazem masivnější tvorby geopolymerních produktů při hydrataci, potvrdily MAS NMR analýzy, které jsou rovněž součástí této práce.

Fázové složení alkalicky aktivovaných pucolánů

K fázové analýze se použila rentgenová difrakce, IR spektroskopie (metoda FTIR) a MAS NMR spektroskopie. Hydratační produkty podle očekávání vykazují rentgenamorfní charakter. RTG difrakce v případě hydratovaných vzorků potvrdila pouze přítomnost CSH fází a dále fází vnášených surovinami - mullit, křemen, CaCO_3 . V případě vzorků následně tepelně zpracovaných je metodou

XRD možné pozorovat formující se krystalické fáze, zejména melilit, wollastonit, diopsid, akermanit, anortit.

Z hlediska omezené schopnosti identifikace amorfni fáze pomocí RTG difrakce se dále aplikovala FTIR a MAS NMR spektroskopie. Infračervená spektroskopie umožňuje dobře sledovat úbytek vody a rozklad uhličitánů v závislosti na teplotě zpracování. Oproti RTG difrakci je významnou výhodou infračervené spektroskopie možnost potvrzení přítomnosti Si-O-Si a Si-O-Al vazeb. Ty jsou pro hodnocení aktivovaných pucolánů stěžejní. Z polohy píku charakterizujícího uvedenou vazbu vyplynulo, že zvyšující se obsah popílku (metakaolínu), ale také žíhání vzorků, zvyšuje počet vazeb kationtu Si^{4+} s dalšími kationty Si, ale také s Al. Ze získaných záznamů lze srovnáním polohy maxima uvedeného píku (poloha cca 1000 cm^{-1}) uvažovat v dimenzi orientačního vyjádření síťové provázanosti tetraedrických stavebních jednotek křemíku a hliníku. Na základě metody IR spektroskopie zřejmě může zkušený analytik přijmout závěry o úrovni geopolymerizace hydratačního produktu, metoda ovšem nemožňuje exaktně stanovit míru provázanosti tetraedrů křemíku s tetraedry hliníku.

K tomuto účelu výborně slouží MAS NMR spektroskopie nuklidů ^{29}Si a ^{27}Al . Z poznatků uvedených v práci plyne, že aktivovaná vysokopeční struska obsahuje tetraedry křemíku, s různým stupněm provázanosti s dalšími tetraedry křemíku a tetraedry hliníku. Konkrétně se zaznamenala dominantní přítomnost stavebních jednotek SiQ^1 a SiQ^2 a SiQ^0 , které svědčí o přítomnosti CSH fází, jakož to hlavní fáze. Navíc je potvrzena přítomnost píku odpovídajícího jednotce $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$, v množství 13 %, ta je charakteristická pro geopolymerní strukturu. Pravděpodobně je také přítomná geopolymerní jednotka $\text{SiQ}^4(4\text{Al})$, jejíž rezonance je společná s SiQ^2 (-85 ppm). Z uvedeného důvodů je nemožné vyjádřit přesný poměr mezi zastoupením CSH fázemi a geopolymery, avšak přítomnost SiQ^1 v množství 44 % je dostatečný argument pro potvrzení CSH produktů za majoritní fází. Hliník je přítomen především v podobě tetraedrů AlO_4 a dále v podobě šestinasobně koordinovaných jednotek AlO_6 , které jsou prisuzované hydrotalcitu.

Rostoucí obsah popílku a metakaolínu posouvá těžiště ^{29}Si MAS NMR křivky doprava, tedy k hodnotám vícenasobného (síťového) uspořádání tetraedrů křemíku, které je typické pro geopolymery. Lze dobře sledovat, že s rostoucím obsahem Al_2O_3 v hydratovaných směsích se zvyšuje zastoupení geopolymerních jednotek $\text{SiQ}^4(x\text{Al})$ a zároveň klesá množství CSH fází. Také maximum křivky ^{27}Al MAS NMR se posouvá doprava, blíže k hodnotě 55 ppm, která je typická pro geopolymery.

Z NMR spektroskopie je možné dobře pozorovat termickou stabilitu připravených vzorků. Naměřené NMR MAS spektrum aktivované strusky, kde dominantní jsou CSH fáze, po tepelné expozici vykazuje výrazný nárůst nespárovaných tetraedrů křemíku SiQ^0 (v případě zátěže na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ až 80 %).

Křivka nuklidu ^{29}Si se výrazně zužuje s vrcholem při hodnotě -75 ppm, ten odpovídá monomeru SiQ^0 a jeho výrazný nárůst obsahu je důsledkem rozpadu CSH fází. Vzorek s vyšším obsahem popílku po žihání na 1000 °C vykazuje v případě průběhu křivky ^{29}Si MAS NMR dva zřetelné vrcholy. Jeden úzký při hodnotě cca -74 ppm (opět přítomnost SiQ^0 , v množství 27 %) a druhý širší s vrcholem při hodnotě cca -90 ppm (přítomnost $\text{SiQ}^4(\text{xAl})$). Monomery křemíku vznikly rozpadem CSH fází, kterých bylo v původním nežíhaném vzorku méně. Druhý širší vrchol je důkazem přítomnosti geopolymérů, které zůstávají účinkem tepelného zpracování bez větších změn.

Na základě zjištění prezentovaných v této práci je možné závěrem konstatovat, že alkalickou aktivací granulované vysokopeční strusky vznikají především CSH fáze a v omezené míře geopolymerní produkty. Jejich podíl lze v těchto systémech zvyšovat přidávkou popílku nebo metakaolínu do surovinové směsi. Obsah popílku v množství 80 hm % (metakaolínu 60 hm %) zaručí, že dominantní fází se stávají geopolymery.

CSH fáze jsou za laboratorní teploty výrazně lepším nosičem mechanických vlastností než geopolymery. Situace se mění v případě termického zpracování těchto produktů. Zatímco CSH fáze podléhají v rozsahu teplot do 500 °C zásadnímu rozkladu, geopolymery uvolňují zejména volnou vodu. Pevnost tepelně namáhaných vzorků, kde byly dominantně zastoupené CSH fáze, výrazně klesá. V případě vzorků s převažujícím obsahem geopolymérů se pevnostní parametry po tepelném zpracování dostávají nad úroveň vzorků s převažujícím obsahem CSH fází.

Dalším významnou součástí disertační práce je ověření možnosti sledování průběhu hydratačního děje v ranném stadiu po aktivaci pucolánů, se zřetelem na možnost rozlišení fázového složení vznikajících produktů, pomocí měření pH hydratující suspenze. Fázové složení vzniklých hydratovaných systémů se podařilo potvrdit pomocí metod MAS NMR spektroskopie a infračervené spektroskopie.

Disertační práce přináší nový pohled na průběh hydratace pomocí metody sledování změn pH suspenzí hydratujících vzorků. V práci se aplikovaly moderní metody fázového rozboru, které se doposud na pracovišti jejího vzniku k daným účelům neuplatňovaly.

Disertační práce vznikla za finanční podpory projektu GA ČR číslo 106/09/0588 „Vliv fázového složení a mikrostruktury na funkční vlastnosti geopolymerních systémů z technogenních pucolánů“

5 CONCLUSION

The dissertation evaluates the thermic stability of binder systems based on the granulated blast furnace slag. The introduced goal was achieved on the basis of phase composition monitoring of hydrated specimen and specimen further thermally exposed. Phase composition was evaluated with XRD analysis, infrared spectroscopy (FTIR method) and furthermore with the aid of MAS NMR spectroscopy. Thermic stability of prepared samples was further evaluated on the basis of ignition loss and parameters of bulk density and compression strength. The prepared samples were annealed to the temperatures of 100, 200, 300, 400, 500 and 1000 °C. Another contribution of this work is monitoring of hydration processes progress with help pH measurements of suspensions prepared from the studied mixtures.

Range of samples was prepared, where granulated blast furnace slag was gradually replaced with addition of fly ash and metakaolin. For activation of the mentioned latent hydraulic matters was used water glass with adjusted silicate modulus to the value of 2,0. Its addition was 4,5 wt % to the amount of activated components. Hydration of the samples was conducted at ambient pressure, laboratory temperature and in humid storing with relative humidity 99 %. By modification of the raw materials composition was followed the goal of intentional influencing of formed phase composition of hydrated specimen. Addition of fly ash or metakaolin brings to the system Al_2O_3 , that supports formation of geopolymer products. Used granulated blast furnace slag includes only 6 wt % of Al_2O_3 . This amount is not sufficient for geopolymers formation; CSH phases are dominantly present in the hydrated system of granulated blast furnace slag.

Prepared samples show different thermic stability. It can be stated that the higher the content of the fly ash or metakaolin in the samples, the higher is the thermic stability. Compression strength of mixture with 80 wt % of fly ash increases after exposition to 1000 °C to 140 % of the 28 days strength and in case of metakaolin, the 60 wt % addition increases the strength to 800 % of the initial strength after 28 days of hydration. It can be again stated that the thermic stability of the individual mixtures is related to their phase composition.

Further important part of the dissertation is the verification of the possibility to use for monitoring of early hydration stage after pozolana activation the pH measurement of hydrating suspensions with the possibility to distinguish the newly formed phase composition. The phase composition of the formed hydrated systems was proved with the aid of MAS NMR spectroscopy and FTIR analysis.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BRANDŠTETR, J., HAVLICA, J. Zeolity v maltách a betonech. *Materiály pro stavbu*, 2000, 6, s. 48-50.
- [2] ODLER, I. *Special Inorganic Cements*. 1. vyd. Routledgemont: EF&N Spon, 2000. s. 395. ISBN 0-419-22790-3.
- [3] GLUKHOVSKIJ, V. et al. Slag-Alkaline Cements and Concretes – Structure, Properties, Technological and Economical Aspects of the Use. *SILICATES INDUSTRIELS*, 1983, 10, P. 197-200.
- [4] SHI, C., KRIVENKO, P.V., ROY, D. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 1. vyd. Abingdon: Taylor & Francis, 2006. 376 s. ISBN 0-415-70004-3.
- [5] BRANDŠTETR, J. et al. Alkalicky aktivované kompozity (geopolymery) vybraných užitných vlastností. In *Sborník V. odborné konference MALTOVINY: 14.12.2006, Brno*. Brno: FAST VUT Brno, 2006, s. 23-28. ISBN 80-214-3322-1.
- [6] ŠKVÁRA, F. et al. Microstructure of Geopolymer Materials Based on Fly Ash. *Ceramics – Silikáty*, 2006, vol. 50, no. 4, p. 208-215.
- [7] LECOMTE, I. et al. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, p. 3789-3797.
- [8] ŠKVÁRA, F. *Alkalicky aktivované materiály geopolymery* [online]. Dostupné na [http:// www.vscht.cz/sil/pojiva/publikace.html](http://www.vscht.cz/sil/pojiva/publikace.html).
- [9] BRANDŠTETR, J. Struskoalkalické betony. *Stavivo*, 1984, 3, s. 110-114.
- [10] DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci*, 2007, 42, p. 2917-2933.

7 PUBLIKACE AUTORA

- [1] DRONGOVÁ, L., TOMKOVÁ, V. Combined Binders Systems Hydration. In *Proc. 10. Internationaler Studententag der Metallurgie: 3.-5.4.2003, Montanuniversität Leoben*. p. 27-31. ISBN 3-7739-5986-9.
- [2] DRONGOVÁ, L., TOMKOVÁ, V. Studium hydratace kombinovaných pojivových systémů. In *Sborník 12. mezinárodní konference metalurgie a materiálů METAL 2003: 20.-22.5.2003, Hradec nad Moravicí, Symp. A, A8P, č. 167*. ISBN 80-85988-82-8.
- [3] TOMKOVÁ, V., RACLAVSKÝ, M., DRONGOVÁ, L., HAŠEK, P., VAŘEKA, B., MELECKÝ, J. Studium vlastností strusky – produktu ze zpracování metalurgických odpadů. In *Sborník z konference Iron and Steelmaking: 14.-16.9.2005, Malenovice – Frýdlant nad Ostravicí*. s. 222-225. ISBN 80-248-0947-8.
- [4] DRONGOVÁ, L., PORODOVÁ, T., HAŠEK, P. Utilization of Slag from Secondary Metalurgy. In *Proceedings of Neue Werkstoffe, neue Technologien und neue energetische Ressourcen fürs 21. Jahrhundert: 7.-10.12.2005, VŠB-TU Ostrava*. p. 44-45. ISBN 80-248-0994-x.
- [5] TOMKOVÁ, V., DRONGOVÁ, L., MELECKÝ, M., POLÁKOVÁ, J., VLČEK, J., PORODOVÁ, T. Hydraulická pojiva na bázi alkalicky aktivovaných strusek z druhotné metalurgie. In *Sborník IV. odborné konference MALTOVINY 2005: 15.12.2005, Brno*. s. 177-180. ISBN 80-214-3081-8.
- [6] PORODOVÁ, T., DRONGOVÁ, L., TOMKOVÁ, V., VLČEK, J., HAŠEK, P. Alternative Binders on the Base of Slags from the Metal Waste Reduction. In *Proceedings of the 13th International Students Day of Metallurgy: 30.3. – 1.4.2006, Leoben*, p. 349 – 354. ISBN 3-901384-18-9.
- [7] DRONGOVÁ, L., TOMKOVÁ, V., RACLAVSKÝ, M., PORODOVÁ, T., HAŠEK, P. Pojivové vlastnosti strusky ze sekundární metalurgie. In *Sborník 15. mezinárodní konference metalurgie a materiálů METAL 2006. 23.-25.5.2006, Hradec nad Moravicí*. s. 39. ISBN 80-86840-18-2.
- [8] DRONGOVÁ, L., TOMKOVÁ, V., HAŠEK, P., VLČEK, J., RACLAVSKÝ, M. Možnosti využití strusek po redukci kovonosných odpadů. 3. mezinárodná konferencia Odpady-druhotné suroviny III, Štrbské Pleso, Slovensko, *Acta Metallurgica Slovaca*, 2006, roč. 12, č. 1, s. 85 – 89. ISSN 1335-1532.
- [9] TOMKOVÁ, V., VLČEK, J., DRONGOVÁ, L. Geopolymerní kompozity. In *Sborník přednášek vědecké konference s mezinárodní účastí k 45. výročí*

založení katedry tepelné techniky Tepelná technika v teorii a praxi: 4-6.10.2006, Rožnov pod Radhoštěm. s. 256 – 258. ISBN 80-86840-25-5.

- [10] DRONGOVÁ, L., TOMKOVÁ, V. Monitorování vodivosti roztoků alkalicky aktivovaných strusek. In *CD sborník V. odborná konference o vědě, výzkumu a aplikacích v oboru maltovin MALTOVINY: 14.12.2006, Brno. s. 34-38. ISBN 80-214-3322-1.*
- [11] TOMKOVÁ, V., DRONGOVÁ, L., VLČEK, J., Raclavský, M., HAŠEK, P. Bezcementové kompozity na bázi strusek z redukce kovonosných odpadů. In *V. odborná konference o vědě, výzkumu a aplikacích v oboru maltovin MALTOVINY. 14.12.2006, Brno. s. 206 -211. ISBN 80-214-3322-1.*
- [12] DRONGOVÁ, L., TOMKOVÁ, V. Hydration Study of Alkali-activated Slags Leach with the Aid of Conductivity Monitoring. In *Proc. 14. Internationaler Studententag der Metallurgie: 22.-24.3.2007, TU Clausthal. p. 185-187. ISBN 978-3-00-021019-8.*
- [13] DRONGOVÁ, L., TOMKOVÁ, V. The pH and Conductivity Study of Alkali Activated Slags Suspensions. In *Alkalicky aktivované materiály – výzkum, výroba a využití: 21.-22.6.2007, Praha. s. 215-216. ISBN 978-80-86742-18-2.*
- [14] TOMKOVÁ, V., VLČEK, J., DRONGOVÁ, L., MELECKÝ, J. Preparation of Geopolymer Materials on the Base of Slags from Iron Metallurgy. In *Proc. of the 11th Conference on Environment and Mineral Processing: 31.5.-2.6.2007, Ostrava.*
- [15] TOMKOVÁ V., MELECKÝ J., DRONGOVÁ L., VLČEK J. The potential utilization of slags from the secondary metallurgy. In *Alkalicky aktivované materiály – výzkum, výroba a využití: 21.-22.6.2007, Praha. s. 691-692. ISBN 978-80-86742-18-2.*